

## (12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年10月3日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/076932 A1

(51) 国際特許分類: C07C 303/40, 311/20, B01J 31/22

椎駅東4-14-4 Fukuoka (JP). 高村義徳 (KOHMURA, Yoshinori) [JP/JP]; 〒444-0241 愛知県岡崎市赤浜町字道本11-1 光ガーデンA-102 Aichi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/09090

(74) 代理人: 井理士 筒井 知 (TSUTSUI, Satoru); 〒812-0011 福岡県福岡市博多区博多駅前3-30-15 ライオンズマンション博多906号 Fukuoka (JP).

(22) 国際出願日: 2001年10月17日 (17.10.2001)

(81) 指定国 (国内): US.

(25) 国際出願の言語: 日本語

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(26) 国際公開の言語: 日本語

添付公開書類:  
— 国際調査報告書(30) 優先権データ:  
特願2001-086653 2001年3月26日 (26.03.2001) JP

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。

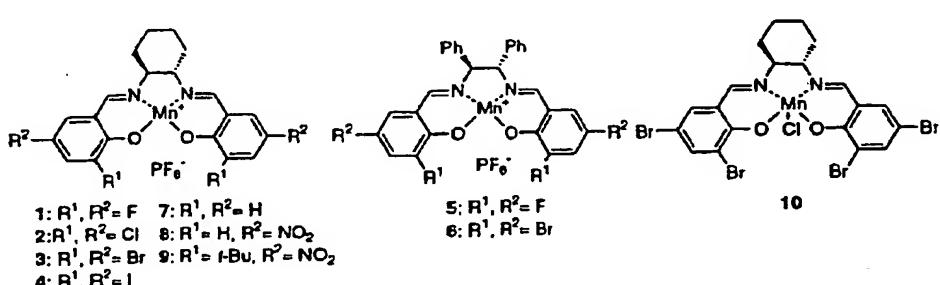
(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県川口市本町四丁目1番8号 Saitama (JP).

(72) 発明者: および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 香月 島 (KATSUJI, Tsutomu) [JP/JP]; 〒813-0012 福岡県福岡市香

(54) Title: PROCESS FOR PREPARING AMINO COMPOUNDS BY USING SALEN-MANGANESE COMPLEXES AS THE CATALYST

(54) 発明の名称: サレンマンガン錯体を触媒とするアミノ化合物の製造方法



of an alkylarene into a C-N bond by using an optically active salen-manganese complex as the catalyst and an N-substituted iminoaryliodinane as the aminating agent. The use of a salen-manganese complex wherein the salicylaldehyde moiety of the salen ligand is substituted with electron-attracting groups, particularly halogen atoms at the 3- and 5-positions attains excellent catalytic activity and enantio-selectivity.

(57) Abstract: A process is disclosed by which optically active amino compounds can be enantio-selectively prepared by aminating C-H bonds of organic compounds. An optically active amino compound can be prepared by converting the allylic C-H bond of an alkene or the benzylic C-H bond

[統葉有]

WO 02/076932 A1



---

(57) 要約:

有機化合物のC—H結合をアミノ化して光学活性なアミノ化合物をエナンチオ選択的に得ることのできる方法が開示されている。光学活性なサレンマンガン錯体を触媒とし、アミノ化剤としてN—置換イミノアリールアイオディナンを用い、アルケンのアリル位のC—H結合またはアルキルアレーンのベンジル位のC—H結合をC—N結合に変換することによりアミノ化合物が製造される。触媒として、サレン配位子のサリチルアルデヒド部位の3位、5位が電子吸引性基、特にハロゲン原子で置換されたものを用いると優れた触媒活性とエナンチオ選択性が得られる。

## 明細書

## サレンマンガン錯体を触媒とするアミノ化合物の製造方法

5 技術分野

本発明は、アミノ化合物を製造する新規な方法に関し、特に、アルケンのアリル位またはアルキルアレーンのベンジル位のC—H結合をエナンチオ選択的にC—N結合に変換することから成るアミノ化合物の製造方法に関する。

背景技術

10 有機化合物のC—H結合のアミノ化は、合成化学上有用な手段の一つであり、特に、アミノ基を有する化合物には生理活性を示すものが多いことから医農薬やそれらの中間体などを得るのに重要である。

しかし、C—H結合のアミノ化に関する例は限られている。例えば、ボルフィリン、環状アミンまたはビピリジンと金属の錯体を触媒として用いるC—H結合のアミノ化反応が幾つか提示されている程度である。この他、本発明者らは、銅触媒を用いてカラシューソスノフスキー反応に基づくC—H結合のアミノ化反応を案出した（特開平11-140044号）。しかし、これらはいずれも、単なるアミノ化合物の製造に向けられたものであり、光学活性なアミノ化合物の製造を目的とするものではない。金属錯体を触媒とするC—H結合のアミノ化により光学活性な化合物を得るための不斉合成も幾つか提案されているが、そのエナンチオ選択性は低く、一般にせいぜい20～30%程度である。

本発明の目的は、有機化合物のC—H結合をアミノ化する新しい方法を提供すること、特に、C—H結合をアミノ化して光学活性なアミノ化合物をエナンチオ選択的に得ることのできる方法を提供することにある。

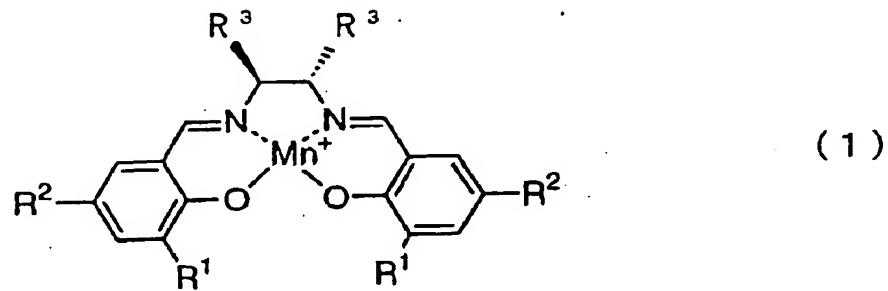
25 発明の開示

本発明者らは、研究を重ねた結果、特定のサレン金属錯体を触媒に用いること

によりアルケンのアリル位やアルキルアレーンのベンジル位のC—H結合をエナンチオ選択的にアミノ化することができるを見出し、上述したような目的を達成し得る新しい方法を確立した。

かくして、本発明に従えば、アルケンまたはアルキルアレーンからアミノ化合物を製造する方法であつて、光学活性なサレンマンガン錯体を触媒とし、アミノ化剤としてN—置換イミノアリールアイオディナンを用い、アルケンのアリル位のC—H結合またはアルキルアレーンのベンジル位のC—H結合をC—N結合に変換することを特徴とする方法が提供される。

本発明の好ましい態様においては、光学活性なサレンマンガン錯体が下記の式  
10 (1) で表わされるものを用いる。



式(1)中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一方は、電子吸引性基を表わし、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基もしくは置換されていてもよいフェニル基を表わすか、または2つのR<sup>3</sup>が互いに連結して5～7員環の脂環式炭化水素を形成する。

15 本発明のさらに好ましい態様においては、電子吸引性基はハロゲン原子、特に、臭素であり、また、アミノ化剤として、N—(p—トルエンスルfonyl)イミノフェニルアイオディナンを用いる。

#### 図面の簡単な説明

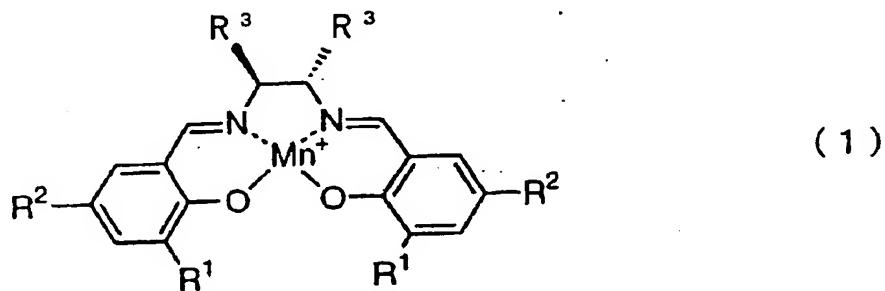
第1図は、本発明において触媒として用いられるサレンマンガン錯体を例示する。

#### 発明を実施するための最良の形態

サレン金属錯体、特にサレンマンガン錯体がアジリジン化反応の触媒として機能することは知られているが、C—H結合のアミノ化反応の触媒として試みられた例は見当らない。本発明は、サレン金属錯体を用いる不斉C—Hアミノ化の最初の例である。

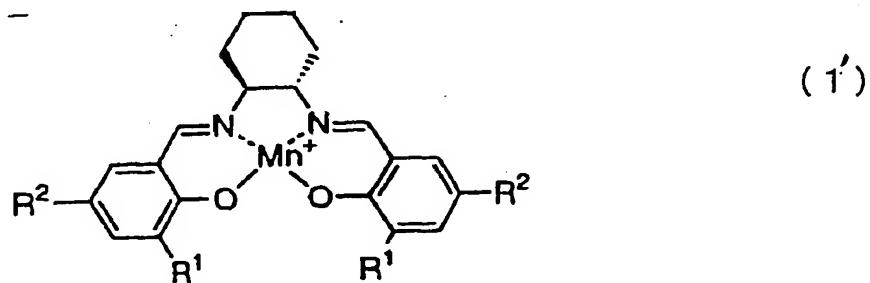
5 サレン金属錯体とは、サレン配位子が金属に配位した錯体であり、ここで、サレン配位子とは、よく知られているように、サリチルアルデヒド誘導体とエチレンジアミン誘導体とが脱水縮合して得られるビスシップ塩基型の配位子である。本発明において触媒として用いられる光学活性なサレンマンガン錯体とは、キラルな分子構造を有するサレン配位子が3価のマンガンに配位した錯体である。

10 このような光学活性なサレンマンガン錯体は、一般に、以下に述べるようなC—H結合のアミノ化に対して触媒活性を有するが、好ましいのは下記の一般式(1)で表わされるものである。



式(1)中、R¹およびR²の少なくとも一方は電子吸引性基である。すなわち、15 サレン配位子を構成するサリチルアルデヒド部位の3位(3'位)および/または5位(5'位)を電子吸引性基で置換すると触媒活性が高くなり、中でもハロゲン原子で置換したものが望ましく、特に、臭素で置換したサレンマンガン錯体はきわめて高い触媒活性とエナンチオ選択性を示す。電子吸引性基でないR¹およびR²は、一般に、水素原子(すなわち、無置換)である。R³は、炭素数1~4のアルキル基もしくは置換されていてもよいフェニル基を表わすか、または2つのR³が互いに連結して5~7員環から成る脂環式炭化水素を形成する。特に好ま

しいサレンマンガン錯体は、(1)式において2つのR<sup>3</sup>が互いに連結して6員環から成る脂環式炭化水素(シクロヘキサン)を形成する下記の式(1')で表わされるものである。



5

本発明に従えば、以上のようなサレンマンガン錯体と触媒として、アルケンまたはアルキルアレーンからアミノ化合物を製造することができる。用いるアミノ化剤は、N-置換イミノアリールアイオディナノンであり、したがって、下記の式(2)で表わすことができる。

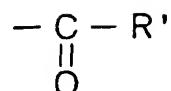
10



式(2)中、Ar<sub>y</sub>はアリール基を表わし、また、Rは下記の式(3)～(5)で表わされる官能基または原子団から選ばれる。

15

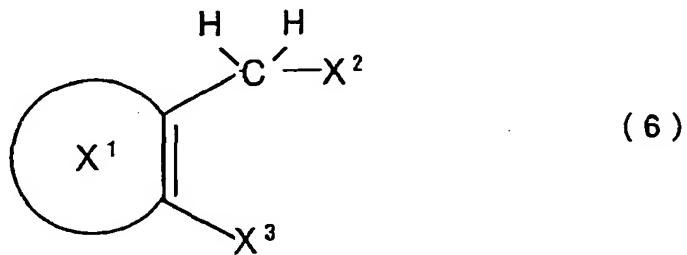




(5)

式(3)～(5)においてR'は低級アルキル基(一般に炭素数1～6)またはフェニル基であり、該フェニル基は適当な置換基(例えば、炭素数1～6の低級アルキル基)で置換されていてもよい。アミノ化剤として特に好ましいN-置換イミノアリールアイオディナンの例は、N-(p-トルエンスルホニル)イミノフェニルアイオディナン( $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{N}=\text{IPh}$ ;以下、 $\text{TsN}=\text{IPh}$ と記すことがある)である。

本発明は、以下のようなN-置換イミノアリールアイオディナンをアミノ化剤として、アルケンのアリル位のC-H結合またはアルキルアレーンのベンジル位のC-H結合をC-N結合に変換するものである。したがって、本発明のアミノ化合物の製造方法は、上記の式(1)で表わされる光学活性なサレンマンガン錯体を触媒とし、上記の式(2)で表わされるN-置換イミノアリールアイオディナンを、下記の式(6)で表わされる化合物と反応させることにより、下記の式(7)で表わされるアミノ化合物を製造する方法として表わすことができる。

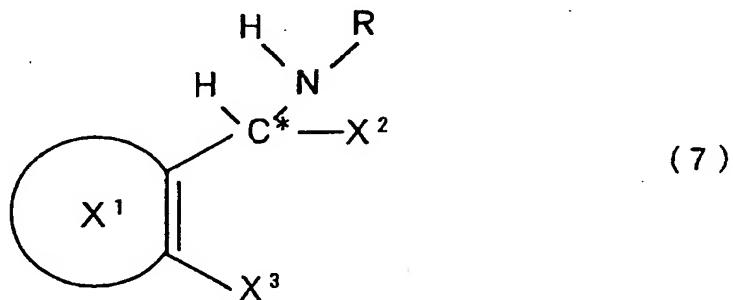


式(6)中、 $\text{X}^1$ は、存在しないか、または置換されていてもよい芳香環を表わす。 $\text{X}^1$ が芳香環である場合、式(6)はアルキルアレーン(アラルキル化合物)を表わすことになる。芳香環は一般にベンゼン環であるが、他の芳香環(例えば、ナフタレン環)も可能である。これらの芳香環は、適当な置換基、例えば、炭素

数 1 ~ 6 のアルキル基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルカノイル基、炭素数 2 ~ 7 のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数 2 ~ 7 のアルコキシカルボニル基、ニトロ基、シアノ基、またはハロゲン原子などで置換されていい手もよい。X<sup>1</sup>が存在しない場合、式 (6) はアルケンを表わすことになる。

5 式 (6) 中、X<sup>2</sup>およびX<sup>3</sup>は、それぞれ独立して、水素原子もしくは炭素数 1 ~ 6 のアルキル基を表わすか、または、X<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>が互いに連結して 5 ~ 8 員環から成る脂環式炭化水素を形成する。該脂環式炭化水素は、適当な置換基、例えば、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基などで置換されていてもよい。X<sup>1</sup>が存在せず、且つX<sup>2</sup>とX<sup>3</sup>が互いに連結して脂環式炭化水素を形成する場合、式 (6) はシクロアル  
10 ケン (シクロオレフィン) を表わすことになる。

本発明によって得られる生成物であるアミノ化合物は下記の式 (7) で表わすことができる。



15 式 (7) 中、R は式 (2) に関連して前述したのと同じであり、また、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup> および X<sup>3</sup> は式 (6) に関連して前述したのと同じである。

このように、本発明に従えば、アルケン類のアリル位の C - H 結合またはアルキルアレーン類のベンジル位の C - H 結合の炭素原子と水素原子の間に N - R 結合を導入することによって、それらの C - H 結合を C - N 結合に変換することができる。N - 置換イミノアリールアイオディナンに導入されていた保護基 (R) は、必要に応じて、後に脱離させればよい。ここで、注目すべきは、式 (7) に

示されるようにアミノ化された炭素は不斉炭素と成っていること、すなわち、本発明によれば、光学活性なアミノ化合物が得られることである。

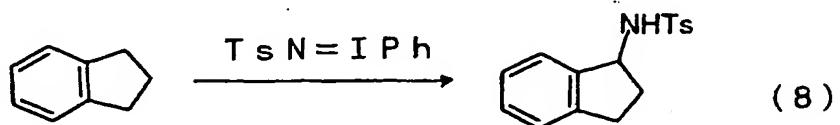
上述したような本発明のアミノ化反応は、一般に、適当な有機溶媒（特に、塩素系溶媒）中、-40°C～室温の反応温度で1～50時間反応させることによつて実施される。式（1）で表わされるサレンマンガン錯体を触媒として用いる至適反応条件下では、e.e.（鏡像体過剰率）として約40～90%のエナンチオ選択性が達成される。

#### 実施例

以下、本発明の特徴を更に明らかにするため実施例を示すが、本発明はこれら10の実施例に限定されるものではない。

#### 実施例1：インダンのアミノ化

下記の反応式（8）で表わされるように、インダンを原料としてそのベンジル位のC-H結合のアミノ化を行つた。



15

触媒に用いたサレンマンガン錯体は第1図に示す。触媒濃度は6モル%とした。アミノ化剤としてN-(p-トルエンスルフォニル)イミノフェニルアイオディナン（Ts N = IPH）を用い、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶媒中、反応温度5°Cで、モレキュラーシーブ（MS-4A）を脱水剤として共存させながら反応を行つた。その結果を下記の表1に示す。

表 1

実験 No.	錯体(触媒)	反応時間(h)	収率(%) <sup>a)</sup>	e e(%) <sup>b)</sup>	光学異性体 <sup>c)</sup>
1	1	3	37	5	S
2	2	3	59	41	S
3	3	3	63	44	S
4	ent-3	3	70	43	R
5	4	3	44	26	S
6	5	3	54	5	S
7	6	3	58	3	S
8	ent-7	3	18	6	R
9	8	3	32	16	S
10	9	3	25	4	S
11	10	3	12	23	S

a) 用いた  $T \propto N = I P h$  の量から計算した。

b) HPLC 分析 (DAICEL CHIRALPAK AD, ヘキサン / 2-ブロバノール = 9 : 1) による。

c) HPLC 分析 [上記 b) 参照] において目的の生成物と  $\alpha$ -トルエンスルフォニル化 (R)-(-)-1-アミノインダン (Aldrich Chemical 社製) との溶出順序から決定した。

表 1 に示されるように、R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が置換されていないサレンマンガン錯体 (ent-7) を用いた場合の触媒活性は低い (実験 No. 8)。R<sup>1</sup> および R<sup>2</sup> が電子吸引性基であるハロゲン原子で置換されると触媒活性およびエナンチオ選択性が高くなり (実験 No. 1 ~ 5)、特に、臭素原子が好ましい (実験 No. 3, 4)。また、錯体 3 とその対掌体 ent-3 は、ほぼ同レベルであるが反対方向のエナンチオ選択性を示し、本発明で用いるサレンマンガン錯体が不斉触媒として機能していることが理解される。また、サレン配位子としてジフェニレンジアミン部位を含むサレンマンガン錯体 (5 および 6) を用いる C-H アミノ化 (実験 No. 6 および 7) は、シクロヘキサンジアミンを有する対応するサレンマンガン錯体 (1 および 3) に比べてエナンチオ選択性は低い。R<sup>2</sup> がニトロ基で置換されたサレンマンガン錯体 (8 および 9) を用いた場合も触媒活性は示されたが、エナンチオ選択性は中程度であった (実験 No. 9 および 10)。また、R<sup>1</sup> に *t*-ブチル基

のようなかさ高い置換基を導入することは、エナンチオ選択性を低下させるようである（実験No. 10）。カチオン性のサレンマンガン錯体3に相応する中性のサレンマンガン錯体10を触媒に用いた場合、触媒活性およびエナンチオ選択性のいずれも低下した（実験No. 11）。

5 実施例2：溶媒および反応温度の検討

触媒として図1に示すサレンマンガン錯体3を用い、溶媒の種類および反応温度を変えて実施例1と同様にインダンのアミノ化反応を行った。その結果を下記の表2に示す。

表2

実験No.	溶媒	反応温度(°C)	反応時間(h)	収率(%) <sup>a)</sup>	e e(%) <sup>b)</sup>	光学異性体 <sup>c)</sup>
1	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	5	3	63	44	S
2	CH <sub>3</sub> CN	5	3	0	—	—
3	CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5	3	19	32	S
4	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	5	3	17	36	S
5	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	5	3	9	42	S
6	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl	5	3	62	47	S
7	CHCl <sub>3</sub>	5	3	62	47	S
8	(CH <sub>2</sub> Cl) <sub>2</sub>	5	3	57	44	S
9	(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	5	3	74	54	S
10	(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-20	12	72	61	S
11	(CHCl <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	-40	24	63	66	S

a)、b)、c)：表1に同じ。

10

表2に示されるように、溶媒として、アセトニトリル、酢酸エチル、アセトンおよびトルエンを用いた場合は反応が遅い（実験No. 2～5）。一般に、ハログン系溶媒を用いた場合に反応が円滑に進行し（実験No. 1、および6～9）、特に、1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを溶媒に用いた場合に、収率およびエナンチオ選択性について最良の結果が得られた（実験No. 9）。反応温度を低くすると、収率を下げる事なくエナンチオ選択性が向上し（実験No. 9～11）、-40°Cでeeとして66%という最上のエナンチオ選択性が達成された。

実施例 3：各種化合物のアミノ化

出発原料となるアルケンまたはアルキルアレーンとして、シクロヘキセン、シクロヘプテン、テトラリン、1, 1-ジメチルテトラリンおよび1, 1-ジメチルインダンのアミノ化を行った。用いた触媒は図1に示すサレンマンガン錯体3であり、溶媒として1, 1, 2, 2-テトラクロロエタンを用い、-40°Cで24時間反応を行った。その結果を表3に示す。

表3

実験 No.	Substrate	生成物	収率(%) <sup>a)</sup>	e e(%)
1			44	67 <sup>b)</sup>
2			42	41 <sup>b)</sup>
3			67	77 <sup>d)</sup>
4			44	82 <sup>e)</sup>
5			71	89 <sup>f)</sup>

a) 用いたT s N = I P hの量から計算した。

b) H P C L分析 (DAIDEL CHIRALPAK AD,ヘキサン/エタノール=9:1) による。

c) <sup>1</sup>H N M R分析により少量のアジリジン誘導体の生成が認められた。

d) H P L C分析 (DAIDEL CHIRALPAK AD,ヘキサン/2-ブロバノール=9:1) による。

e) H P L C分析 (DAIDEL CHIRALPAK AD,ヘキサン/エタノール=19:1) による。

f) H P L C分析 (DAIDEL CHIRALPAK AD,ヘキサン/2-ブロバノール=40:1) による。

シクロヘキセンの場合、1-[N-(p-トルエンスルfonyl)アミノ]シクロ

ヘキス-2-エンが 6.7 % の ee で生成され、アジリジン誘導体は全く検出されなかった。シクロヘプテンのアミノ化の場合、4.1 % の ee で 1-[N-(p-トルエンスルフォニル)アミノ]シクロヘプト-2-エンが生成されるとともに少量のアジリジン誘導体の生成が認められた（アミノ化生成物：アジリジン化生成物 5 = 4.8 : 1）。テトラリンおよび 1,1-ジメチルテトラリンのベンジル位のアミノ化は、良好であり、それぞれ ee として、7.7 % および 8.2 % のエナンチオ選択性が得られた。さらに、1,1-ジメチルインダンのエナンチオ選択性は ee として 8.9 % ときわめて高いものであった。

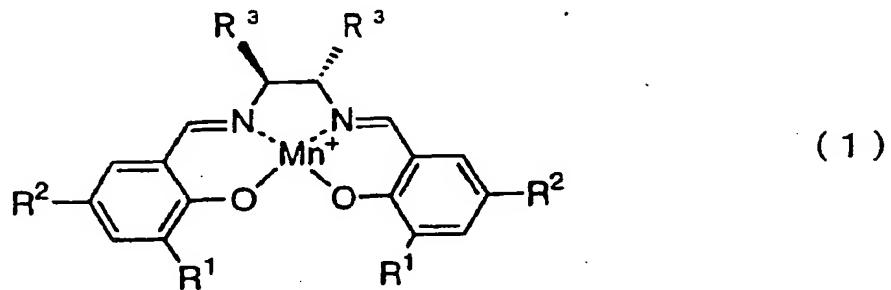
#### 産業上の利用可能性

10 以上の説明から明らかなように、本発明に従えば、サレンマンガン錯体を触媒として有機化合物から光学活性なアミノ化合物をエナンチオ選択的に得ることができる。

## 請求の範囲

1. アルケンまたはアルキルアレーンからアミノ化合物を製造する方法であつて、光学活性なサレンマンガン錯体を触媒とし、アミノ化剤としてN-置換イミノアリールアイオディナンを用い、アルケンのアリル位のC-H結合またはアルキルアレーンのベンジル位のC-H結合をC-N結合に変換することを特徴とする方法。

5 2. 光学活性なサレンマンガン錯体が下記の式（1）で表わされることを特徴とする請求項1のアミノ化合物の製造方法。



10

〔式（1）中、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>の少なくとも一方は、電子吸引性基を表わし、R<sup>3</sup>は、炭素数1～4のアルキル基もしくは置換されていてもよいフェニル基を表わすか、または2つのR<sup>3</sup>が互いに連結して5～7員環の脂環式炭化水素を形成する。〕

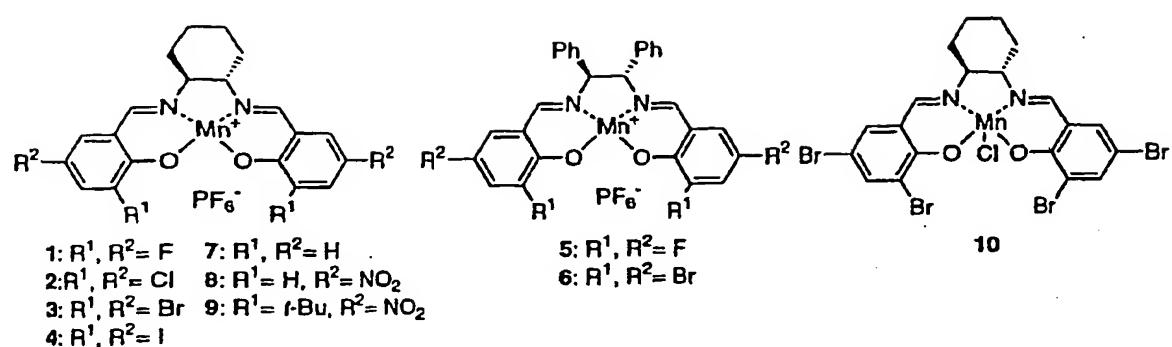
15 3. 電子吸引性基がハロゲン原子であることを特徴とする請求項2のアミノ化合物の製造方法。

4. ハロゲン原子が臭素であることを特徴とする請求項3のアミノ化合物の製造方法。

5. アミノ化剤として、N-(p-トルエンスルfonyl)イミノフェニルアイオディナンを用いることを特徴とする請求項1～請求項4のいずれかのアミノ化合物の製造方法。

20

第1図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/09090

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C07C303/40, 311/20, B01J31/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C07C303/00, 311/00, B01J31/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Tsutomu KATSUKI et. al., "Mn-salen catalyzed nitrene transfer reaction: enantioselective imidation of alkyl aryl sulfides", Tetrahedron, 1999, Vol.55, No.49, pp.13937-13946	1-5
A	Tsutomu KATSUKI et. al., "Catalytic and highly enantioselective aziridination of styrene derivatives", Tetrahedron Lett., 1996, Vol.37, No.51, pp.9245-9248	1-5
A	JP 11-140044 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.1999), pages 2 to 5 (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 January, 2002 (08.01.02)Date of mailing of the international search report  
22 January, 2002 (22.01.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C303/40, 311/20, B01J31/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C1' C07C303/00, 311/00, B01J31/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

REGISTRY (STN), CA (STN)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Tsutomu KATSUKI et al. "Mn-salen catalyzed nitrene transfer reaction: enantioselective imidation of alkyl aryl sulfides", Tetrahedron, 1999, 第55巻, 第49号, p. 13937-13946	1-5
A	Tsutomu KATSUKI et al. "Catalytic and highly enantioselective aziridination of styrene derivatives", Tetrahedron Lett., 1996, 第37巻, 第51号, p. 9245-9248	1-5
A	JP 11-140044 A(日産化学工業株式会社) 1999.05.25 第2-5頁 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

08.01.02

国際調査報告の発送日

22.01.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 憲彦

二二

4H

8318

電話番号 03-3581-1101 内線 3443